

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re application of: **Masato IWANAGA, et al.**

Serial No.: **Not Yet Assigned**

Filed: **September 26, 2003**

For. **NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL**

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: September 26, 2003

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**Japanese Appln. No. 2002-286059, filed September 30, 2002**


In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN & HATTORI, LLP

  
Stephen G. Adrian  
Reg. No. 32,878

SGA/ll  
Atty. Docket No. 031201  
Suite 1000  
1725 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
(202) 659-2930



**23850**

PATENT TRADEMARK OFFICE

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 9月30日

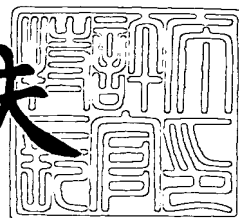
出願番号  
Application Number: 特願2002-286059  
[ST. 10/C]: [JP 2002-286059]

出願人  
Applicant(s): 三洋電機株式会社

2003年 8月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3065714

【書類名】 特許願

【整理番号】 LKA1020022

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 岩永 征人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 藤原 一恭

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 大下 竜司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 寺坂 雅行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社  
社内

【氏名】 高橋 昌利

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

**【代理人】****【識別番号】** 100101823**【弁理士】****【氏名又は名称】** 大前 要**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 039295**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9504451**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を含む非水電解質二次電池において、

前記非水電解質が、ビニレンカーボネート誘導体と、

環状サルファイト誘導体と、

フェニルシクロアルカン誘導体又はベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体と、

を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を含む非水電解質二次電池において、

前記非水電解質が、ビニレンカーボネート誘導体と、

環状サルファイト誘導体と、

フェニルシクロアルカン誘導体と、

ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体と、

を含むことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の非水電解質二次電池において、前記正極に含まれる正極活物質がリチウムコバルト複合酸化物であり、

正極活物質充填密度が  $3.3 \text{ g/cm}^3$  以上であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 いずれかに記載の非水電解質二次電池において、

前記ビニレンカーボネート誘導体の含有量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 100 とするとき、0.5～3 質量部であり、

前記環状サルファイト誘導体の含有量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 100 とするとき、0.1～2 質量部である、

ことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温時のサイクル特性の向上を目的とする非水電解質二次電池の改良に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、携帯電話、ノートパソコン、PDA等の移動情報端末の小型・軽量化が急速に進展しており、その駆動電源としての電池にはさらなる高容量化が要求されている。リチウムイオン二次電池に代表される非水電解質二次電池は、高いエネルギー密度を有し、高容量であるので、上記のような移動情報端末の駆動電源として広く利用されている。

【0 0 0 3】

このような非水電解質二次電池は、通常、リチウム含有遷移金属複合酸化物からなる正極と、黒鉛等の炭素材料からなる負極と、鎖状炭酸エステルや環状炭酸エステルからなる非水溶媒にリチウム塩を溶解した非水電解質と、が用いられている。このような電池では、充・放電に伴い、リチウムイオンが正・負極間を移動するものの、リチウムが金属状態で存在しないため、樹枝状（デンドライト状）リチウムに起因する内部短絡が生じない。従って、安全性に優れる。

【0 0 0 4】

しかし、このような非水電解質二次電池では、充放電に伴い非水溶媒と電極とが反応し、非水溶媒が分解するため、サイクル特性が低くなるという問題があった。

また、上記非水電解質二次電池が過充電されると、正極から過剰にリチウムイオンが引き抜かれ、負極に過剰なリチウムイオンが吸蔵されるので、両電極と非水溶媒との反応性が強くなり、電池特性が劣化するという問題もあった。このため、この種の電池には、電流遮断装置を組み込むことにより、過充電電流を遮断する技術が用いられている。しかし、電流遮断装置は電池内圧が上昇したときに

作動する機構であるので作動までに時間がかかり、急激な温度上昇等が生じた場合における安全性の確保に不安がある。

#### 【0005】

上記問題を解決する方法として、非水電解質に種々の添加剤を添加する技術が知られている。

サイクル特性改善の技術としては、以下の技術が知られている。

(1) ビニレンカーボネートとエチレンサルファイトとを含む非水電解質を用い、電極板表面に被膜を形成させる技術（例えば、特許文献1、2参照。）。

(2) エチレンカーボネートとエチレンサルファイト（文献中ではグリコールサルファイト）とを含む非水電解質を用い、電極板表面に被膜を形成させる技術（例えば、特許文献3参照。）。

(3) tert-ブチルベンゼン誘導体を含む非水電解質を用い、電極板表面に被膜を形成させる技術（例えば、特許文献4参照。）。

#### 【0006】

また、過充電を防止する技術として、以下の技術が知られている。

(4) 非水電解質に過充電時に急速に分解してガスを発生する性質を備えた、フェニルシクロアルカン誘導体（文献中においてはシクロアルキルベンゼン誘導体）を添加することにより、電流遮断装置の応答を速める技術（例えば、特許文献5参照。）。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平11-121032号公報（第2-3頁）

##### 【特許文献2】

特開2002-25611号公報（第2頁）

##### 【特許文献3】

特開平9-120837号公報（第2-3頁）

##### 【特許文献4】

特開2001-167791号公報（第2頁）

##### 【特許文献5】

## 特許第 3113652 号明細書 (第 2-3 頁)

## 【0008】

しかしながら、上記 (1) 及び (2) の技術は、高温条件 (約 100℃) にさらされた場合や、通常の電池使用における上限付近の温度 (40～60℃) で充放電を繰り返した場合、電解液の分解を十分に抑制することができない。このため、十分なサイクル特性が得られないとともに、高温条件 (約 100℃) にさらされた場合に、溶媒の分解に起因する内圧上昇により漏液する危険性があり、さらに過充電時に電池が異常発熱して発煙等を生じるといった課題を有している。

また、上記 (3) の技術は、電極板表面に形成される被膜が粗であるため、サイクル特性を向上させる効果が十分ではなく、また過充電時に発煙等が生じるという課題を有している。

また、上記 (4) の技術は、過充電は防止できるものの、通常の電池使用における上限付近の温度 (40～60℃) においても、充放電に伴って添加剤が徐々に分解し重合して内部抵抗を上昇させるため、サイクル劣化が大きいという課題を有している。

## 【0009】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は以上の事情に鑑みなされたものであって、通常の電池使用における上限付近の温度 (40～60℃) でのサイクル特性 (高温サイクル特性) と、高温条件 (約 100℃) で放置した場合の信頼性 (高温放置耐性) とに優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の第一の態様は、リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を含む非水電解質二次電池において、前記非水電解質が、ビニレンカーボネート誘導体と、環状サルファイト誘導体と、フェニルシクロアルカン誘導体又はベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体と、を含むことを特徴とする。



## 【0011】

上記構成によると、ビニレンカーボネート誘導体、環状サルファイト誘導体が、それぞれ電極と反応して安定な被膜を形成する。これにより電極と非水溶媒との反応が抑えられる。

## 【0012】

また、非水電解質二次電池においては、充電のばらつきが生じ、充電時に電極板全体が均一に充電されるのではなく、局所的に過充電される部分が生じる。このため、当該部分で電極板と非水溶媒とが反応し、電池特性が劣化する。しかし、フェニルシクロアルカン誘導体は、シクロアルキル基の $\alpha$ 水素（ベンゼン環に直接結合した炭素に結合した水素）に対する反応性が高く、過充電時にこの水素が引き抜かれやすい。このため、局所的に過充電された部分においてフェニルシクロアルカン誘導体が分解され重合して、当該部分に被膜を形成する。これにより、さらなる局所的な過充電が抑制される。この結果、通常の電池における上限付近の温度（40～60℃）でのサイクル特性が向上する。

## 【0013】

また、フェニルシクロアルカン誘導体は、高温条件（約100℃）においてもシクロアルキル基の $\alpha$ 水素が引き抜かれて、水素ガスを発生するとともに、それ自体は重合して抵抗の大きい被膜を形成する。このため、電池が高温になると、内部抵抗が上昇するとともに、電池内圧が上昇し、電池に組み込まれた安全装置が作動し、電流を遮断する。

## 【0014】

また、過充電時には、フェニルシクロアルカン誘導体は、シクロアルキル基の $\alpha$ 水素が引き抜かれて、水素ガスが発生するとともにそれ自体は重合して内部抵抗を急激に上昇させるため、過充電時の安全性が高まる。

## 【0015】

また、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体は、高温条件（約100℃）での安定性が高く、電極、非水溶媒の分解・劣化を促進させる電荷やラジカルを、急激なガス発生を伴うことなく消費する性質がある為、通常の電池における上限付近の温度（40～60℃）や高温条件（約10

0℃)において、局所的な過充電や、電極と非水溶媒との反応を抑制することができる。

#### 【0016】

また、本発明の第二の態様は、リチウムイオンを吸蔵、放出する正極と、リチウムイオンを吸蔵、放出する負極と、非水溶媒と電解質塩とを有する非水電解質と、を含む非水電解質二次電池において、前記非水電解質が、ビニレンカーボネート誘導体と、環状サルファイト誘導体と、フェニルシクロアルカン誘導体と、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体と、を含むことを特徴とする。

#### 【0017】

上記構成によると、上述したフェニルシクロアルカン誘導体とベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体の効果とを兼ね備えた電池が得られるので、より好ましい。

#### 【0018】

また、上記各態様の本発明において、正極活物質がリチウムコバルト複合酸化物であり、正極活物質充填密度は、 $3.3 \text{ g/cm}^3$ 以上とすることができる。

#### 【0019】

一般に、電池の容量を大きくするために、活物質の充填密度を大きくすることが行われているが、充填密度が大きくなるのに伴い上述した局所的な過充電が起こりやすくなる。ところが、本発明によると、フェニルシクロアルカン誘導体やベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体により、局所的な過充電が抑えられるため、リチウムコバルト複合酸化物を用いた正極活物質充填密度を $3.3 \text{ g/cm}^3$ 以上と大きくした場合においてもサイクル特性が良好に保たれる。なお、リチウムコバルト複合酸化物は一般式 $\text{LiCoO}_2$ で表わされるものであるが、コバルトの一部を他の元素で置換した酸化物でも同様の効果が得られる。

#### 【0020】

また、上記各態様の本発明において、ビニレンカーボネート誘導体の含有量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を100とすると、0.5～3質量部

であり、前記環状サルファイト誘導体の含有量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 1 0 0 とするとき、0. 1 ~ 2 質量部とすることができる。

#### 【0 0 2 1】

ビニレンカーボネート誘導体の添加量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 1 0 0 とするとき、0. 5 質量部未満であると、電極板に形成される被膜が粗であるため、十分な高温サイクル特性が得られず、3 質量部より多いと、電極板に形成される被膜が過密であり、電気抵抗が過大になる。これらのことから、ビニレンカーボネート誘導体の添加量が、非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 1 0 0 とするとき、0. 5 質量部以上 3 質量部以下とするのが好ましい。

#### 【0 0 2 2】

また、環状サルファイト誘導体の添加量が、非水溶媒と電解質塩を合計した質量 1 0 0 とするとき、0. 1 質量部未満であると、電極板に形成される被膜が粗であるため、十分なサイクル特性が得られず、2 質量部より多いと、形成される被膜が過密であり、電気抵抗が過大になる。このため、この化合物の添加量が、非水溶媒と電解質塩を合計した質量 1 0 0 とするとき、0. 1 質量部以上 2 質量部以下とするのが好ましく、さらに好ましくは、添加量が非水溶媒と電解質塩とを合計した質量を 1 0 0 とするとき、0. 1 質量部以上 1 質量部以下とする。

#### 【0 0 2 3】

また、フェニルシクロアルカン誘導体とベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体との合計添加量が、非水溶媒と電解質塩を合計した質量 1 0 0 とするとき、0. 2 質量部未満であると、高温サイクル特性を十分に向上させることができず、3 質量部より多いと、この添加剤により内部抵抗が上昇してサイクル特性が劣化する。このため、この化合物の合計添加量が非水溶媒と電解質塩を合計した質量 1 0 0 とするとき、0. 2 質量部以上 3 質量部以下とするのが好ましい。

#### 【0 0 2 4】

なお、シクロアルキル基と、ベンゼン環に直接結合する第 4 級炭素とを共に有するアルキルベンゼン誘導体は、その理由は定かではないが、主にフェニルシクロアルカン誘導体として機能する。このため、この化合物については、フェニル

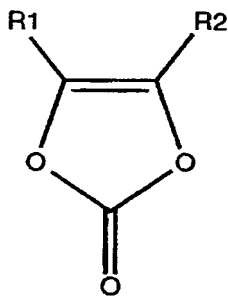
シクロアルカン誘導体の一種として取り扱うこととする。また、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体とは、ベンゼン環に直接結合するシクロアルキル基を有しないものとする。

【0025】

また、ビニレンカーボネート誘導体としては、特に限定されないが、例えば下記化1に示す構造を有する化合物を好適に使用することができる。

【0026】

【化1】



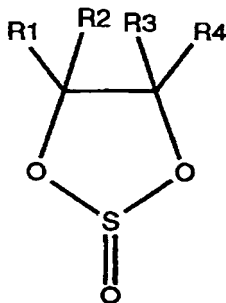
R1、R2はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数2以下のアルキル基を示す。

【0027】

また、環状サルファイト誘導体としては、下記化2に示す構造を有するエチレンサルファイト誘導体や、下記化3に示す構造を有するビニレンサルファイト誘導体を好適に使用することができる。また、両者の混合物であってもよい。

【0028】

【化2】

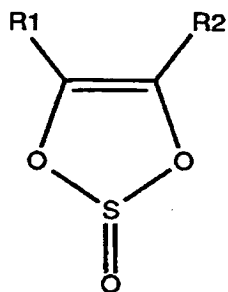


R1～R4はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数2以下のアルキル基を

示す。

【0029】

【化3】



R1、R2はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数2以下のアルキル基を示す。

【0030】

また、フェニルシクロアルカン誘導体としては、特に限定されないが、例えばフェニルシクロヘキサン、フェニルシクロヘプタン、フェニルシクロペンタンを好適に使用することができる。

【0031】

また、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としては、特に限定されないが、例えばtert-ブチルベンゼン、tert-アミルベンゼン、tert-ヘキシルベンゼンを好適に使用することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を、図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は下記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0033】

図1は本発明の実施の形態に係る非水電解質電池の分解斜視図、図2は図1の外装缶の開口部に備えられる電流遮断封口体の拡大半断面図である。

【0034】

図1に示すように、本発明の一例に係るリチウムイオン電池は、有底円筒状の

外装缶 5 を有しており、この外装缶 5 内には、正極 1 と、負極 2 と、これら両電極 1・2 を離間するセパレータ 3 とから成る渦巻き状の電極体 4 が収納されている。さらに、上記外装缶 5 内には、非水溶媒に、電解質塩が溶解された電解液が注入されている。また、上記外装缶 5 の開口部には、ポリプロピレン (P P) から成る絶縁性の外部ガスケット 1 3 a を介して、封口体 6 がかしめ固定されており、封口体 6 により電池が密閉される。

#### 【0 0 3 5】

ここで、上記封口体 6 は、図 2 に示すように、アルミニウム合金からなる封止板 9 を有している。また、封止板 9 には、P P から成る絶縁性の内部ガスケット 1 3 b を介して、中央部が略半円球状を成すアルミニウム合金製の防爆弁 8 と、P T C 素子 1 2 と、ガス抜き穴 1 8 が設けられた端子キャップ 7 とがかしめ固定されている。上記防爆弁 8 は、封口体内部 1 9 と電池本体部 2 0 (電極体 4 が収納されている部位) とを区切るものであり、通常状態では、封止板 9 と電氣的に接続される一方、過充電時等の異常時に電池内部の圧力が所定値以上になった場合には、電池内圧により封止板 9 から離れて、これにより充電が中止される。

#### 【0 0 3 6】

尚、前記外装缶 5 には、負極 2 と電氣的に接続された負極集電タブ 1 1 が接続される一方、前記封口体 6 の封止板 9 には正極集電タブ 1 0 が接続され、これにより、電池内で生じる化学的エネルギーを電氣的エネルギーとして外部に取り出すことができる。更に前記電極体 4 の上下両端部近傍には、電池内でのショートを防止するための絶縁板 1 4・1 5 が配置されている。

#### 【0 0 3 7】

上記電解液には、ビニレンカーボネート誘導体と、環状サルファイト誘導体と、フェニルシクロアルカン誘導体及び／又はベンゼン環に直接結合した第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体とが添加されている。

#### 【0 0 3 8】

なお、封止板 9 の材質は上記アルミニウム合金に限定するものではなく、金属アルミニウム、鉄、ステンレス等を用いることもできる。

#### 【0 0 3 9】

**【実施例】**

実施例により、本発明の内容をさらに具体的に説明する。

まず、実施例 1-1 ~ 1-3、比較例 1-1、1-2 に係る電池を作製した。そして、これらの電池を用い、添加剤組成と、高温サイクル特性及び高温放置耐性との関係を明らかにする。

**【0 0 4 0】**

(実施例 1-1)

コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) からなる正極活物質 85 質量部と、アセチレンブラックからなる炭素系導電剤 10 質量部と、ポリビニリデンフルオライド (PVdF) からなる結着剤 5 質量部と、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) とを混合し、活物質スラリーとした。

**【0 0 4 1】**

この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み  $20\ \mu\text{m}$  のアルミニウム箔からなる正極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥した。この乾燥により、スラリー作製時に必要であった有機溶媒を除去した。次いで、この極板を厚みが  $0.17\text{ mm}$  になるようにロールプレス機により圧延して正極 1 を作製した。尚、活物質充填密度は  $3.5\text{ g/cm}^3$  であり、活物質比表面積は  $0.85\text{ m}^2/\text{g}$  であった。

**【0 0 4 2】**

黒鉛からなる負極活物質 98 質量部と、固形分 48% のスチレン-ブタジエンゴム (SBR) のディスパーションとを水に分散させ、更に増粘剤であるカルボキシメチルセルロース (CMC) を適量加えて負極活物質スラリーを作製した。この負極活物質スラリーは、乾燥後の固形分質量組成比が、黒鉛 (導電剤量除く) : SBR : CMC = 98 : 1 : 1 となるように調製された。この活物質スラリーを、ドクターブレードにより厚み  $20\ \mu\text{m}$  の銅箔からなる負極芯体の両面に均一に塗布した後、乾燥機中を通過させて乾燥した。この乾燥により、スラリー作製時に必要であった水分を除去した。次いで、この極板を厚みが  $0.14\text{ mm}$  になるようにロールプレス機により圧延して負極 2 を作製した。

**【0 0 4 3】**

他方、エチレンカーボネート（EC）35質量部とジメチルカーボネート（DMC）65質量部とを混合した混合溶媒に、電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を1M（モル／リットル）となるよう溶解し、これにビニレンカーボネート（VC）2質量部、エチレンサルファイト（ES）0.5質量部、フェニルシクロヘキサン（PCH）2質量部を添加し、電解液を作製した。

#### 【0044】

次に、上記正極1と負極2とをポリエチレン製微多孔膜から成るセパレータ3（厚み：25 $\mu\text{m}$ ）を介して巻回して電極体4を作製した後、この電極体4を絶縁板14と共に外装缶5内に挿入し、更に負極集電タブ11を外装缶5の缶底に溶接した。

#### 【0045】

その後、防爆弁8、PTC素子12、及び端子キャップ7を、内部ガスケット15を介して封止板9にかしめ固定して、封口体内部20を封止した。しかる後、正極集電タブ10を封口板6に溶接すると共に、上記のように作製した電解液を外装缶5内に注入した後、外部ガスケット13aを介して、封口板6を外装缶5の開口端部にかしめ固定することにより、公称容量2100mAhである実施例1-1に係る本発明電池A1を作製した。

#### 【0046】

（実施例1-2）

フェニルシクロヘキサンを添加量せず、tert-アミルベンゼン（TAB）を3質量部添加したこと以外は、上記実施例1-1と同様にして、実施例1-2に係る本発明電池A2を作製した。

#### 【0047】

（実施例1-3）

フェニルシクロヘキサンの添加量を1質量部とし、さらにtert-アミルベンゼン（TAB）を1質量部添加したこと以外は、上記実施例1-1と同様にして、実施例1-3に係る本発明電池A3を作製した。

#### 【0048】

（比較例1-1）



フェニルシクロヘキサンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1-1 と同様に、比較例 1-1 に係る比較電池 X 1 を作製した。

#### 【0049】

(比較例 1-2)

エチレンサルファイトを添加せず、フェニルシクロヘキサンを 2 質量部添加したこと以外は、上記実施例 1-1 と同様に、比較例 1-2 に係る比較電池 X 2 を作製した。

#### 【0050】

〈電池特性試験〉

上記のように作製した本発明電池 A 1、A 2、比較電池 X 1、X 2 について、下記に示す条件で高温サイクル試験、高温放置試験を行った。

#### 【0051】

〈高温サイクル試験〉

充電条件：定電流 1 I t (2100 mA)、定電圧 4.2 V、終止電流 30 mA、40℃

放電条件：定電流 1 I t (2100 mA)、終止電圧 2.75 V、40℃

高温サイクル特性容量維持率 (%)：(300 サイクル放電容量 / 1 サイクル放電容量) × 100

#### 【0052】

〈高温放置試験〉

満充電電池を 105℃で 8 時間放置し、漏液、電流遮断の有無を調べた。

#### 【0053】

添加剤の組成と、高温サイクル試験結果及び高温放置試験結果との関係を表 1 に示す。

#### 【0054】

【表 1】

電池名	添加剤組成 [wt%]				サイクル特性 容量維持率(%)	高温放置試験結果		
	VC	ES	PCH	TAB		漏液	電流遮断	評価
X 1	2.0	0.5	0.0	0.0	61	有	有	×
X 2	2.0	0.0	2.0	0.0	55	有	有	×
A 1	2.0	0.5	2.0	0.0	85	無	有	○
A 2	2.0	0.5	0.0	3.0	81	無	無	◎
A 3	2.0	0.5	1.0	1.0	83	無	無	◎

## 【0055】

上記表 1 において、漏液が生じたものを×、漏液は生じないが電流が遮断されたものを○、漏液も電流遮断も生じず、電圧が保持されたものを◎と評価した。

## 【0056】

表 1 から、ビニレンカーボネート（VC）と、エチレンサルファイト（ES）と、フェニルシクロヘキサン（PCH）のみを添加した本発明電池 A 1 では、80% 以上の高温サイクル特性と、高温放置時の信頼性（内圧上昇により電流は遮断されるが漏液しない）とが得られた。

## 【0057】

このことは、以下のように考えられる。

通常、電池の充電においては、電極板全体が均一に充電されるのではなく局所的に過充電される部分が生じる。まず、ビニレンカーボネートとエチレンサルファイト由来の被膜は、電極と溶媒との反応を抑制するものの、過充電を遮断する機能はない。

これに対し、フェニルシクロヘキサンは、シクロヘキシル基の  $\alpha$  水素（ベンゼン環に直接結合した炭素に結合した水素）の反応性が高く、この過充電部分において  $\alpha$  水素が引き抜かれるとともに、それ自体は相互に重合し、当該部分にリチウムイオンの透過を阻止しうる安定な被膜を形成する。これにより、局所的に過充電される部分がなくなり、当該部分における電解液の分解が抑制されるので、サイクル特性が良好となる。また、通常の使用条件を越える高温条件（105℃）においては、フェニルシクロヘキサンは急速に分解されて水素ガスを発生するとともにそれ自体は相互に重合して、抵抗の大きい被膜を形成する。このため、電池内圧が急激に増大し、電流遮断封口体が作動するが、この被膜により溶媒と

電極との反応は抑えられるので、漏液には至らない。

#### 【0058】

また、ビニレンカーボネートと、エチレンサルファイトと、*tert*-アミルベンゼン (TAB) と、を添加した電池 A2 においては、81% の高温サイクル特性と、漏液が生じず、電流も遮断されないという結果が得られた。

#### 【0059】

このことは、以下のように考えられる。

*tert*-アミルベンゼンは高温条件 (105℃) での安定性が高く、電極、非水溶媒の分解・劣化を促進させる電荷やラジカルを、急激なガス発生を伴うことなく消費する性質がある。この結果、通常の電池における上限付近の温度 (40℃) での充放電や高温条件 (105℃) において、局所的な過充電が緩和されるとともに、電極と非水溶媒との反応が抑制される。

#### 【0060】

また、ビニレンカーボネートと、エチレンサルファイトと、フェニルシクロヘキサンと、*tert*-アミルベンゼンと、を添加した電池 A3 においては、83% の高温サイクル特性と、漏液が生じず、電流も遮断されないという結果が得られた。

#### 【0061】

このことは、以下のように考えられる。

電池 A3 には、フェニルシクロヘキサンと *tert*-アミルベンゼンとが添加されているが、*tert*-アミルベンゼン由来の被膜が局所的な過充電を緩和するため、フェニルシクロヘキサン由来の水素ガスの発生が少なくなる。このため、電流遮断封口体が作動しなかったと考えられる。

#### 【0062】

また、ビニレンカーボネート (VC) とエチレンサルファイト (ES) のみを添加した電池 X1、ビニレンカーボネート (VC) とフェニルシクロヘキサン (PCH) のみを添加した電池 X2 においては、高温サイクル特性が十分ではないとともに、漏液が認められた。

#### 【0063】

このことは、次のように考えられる。

X 1 においては、ビニレンカーボネートとエチレンサルファイトとで形成される被膜が、通常の電池使用における上限付近の温度（4 0℃）では十分に負極と溶媒との反応を防止できない。このため、溶媒が徐々に分解する結果、サイクル特性が低下するとともに、高温条件（1 0 5℃）においては電池内圧が上昇して電流を遮断し、電流遮断後も溶媒と電極との反応が進行するため、漏液に至ったものと考えられる。

他方 X 2 においては、ビニレンカーボネートにより形成される被膜が粗であるため、通常の電池使用における上限付近の温度（4 0℃）においてはフェニルシクロヘキサンが徐々に分解、重合して、抵抗の高い被膜を形成するためサイクル特性が低下する。また、高温条件（1 0 5℃）においてはフェニルシクロヘキサンが急速に分解して水素ガスを発生するため、電流遮断封口体が作動して電流が遮断され、その後においても、溶媒と電極との反応が進行するため漏液に至ったものと考えられる。

#### 【 0 0 6 4 】

次に、実施例 1 - 1 ~ 1 - 3、比較例 1 - 1、及び下記で作製した実施例 2 - 1 ~ 2 - 6 の電池を用いて、フェニルシクロアルカン誘導体の添加量と、ベンゼン環に直接結合した第 4 級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体の添加量と、高温サイクル特性及び過充電試験の安全性との関係を明らかにする。

#### 【 0 0 6 5 】

（実施例 2 - 1）

フェニルシクロヘキサンの添加量を 0. 2 質量部とし、t e r t - アミルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 2 - 1 に係る本発明電池 B 1 を作製した。

#### 【 0 0 6 6 】

（実施例 2 - 2）

フェニルシクロヘキサンの添加量を 0. 5 質量部とし、t e r t - アミルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 - 1 と同様にして、実施例 2 - 2 に係る本発明電池 B 2 を作製した。

## (実施例 2-3)

フェニルシクロヘキサンの添加量を 3.0 質量部とし、tert-アミルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 2-3 に係る本発明電池 B 3 を作製した。

## 【0067】

## (実施例 2-4)

フェニルシクロヘキサンの添加量を 5.0 質量部とし、tert-アミルベンゼンを添加しなかったこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 2-4 に係る本発明電池 B 4 を作製した。

## 【0068】

## (実施例 2-5)

tert-アミルベンゼンを 2.0 質量部添加したこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 2-5 に係る本発明電池 B 5 を作製した。

## 【0069】

## (実施例 2-6)

tert-アミルベンゼンを 4.0 質量部添加したこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 2-6 に係る本発明電池 B 6 を作製した。

## 【0070】

上記のように作製した電池 A 1 ~ A 3、B 1 ~ B 6、X 1 について、下記に示す条件で過充電試験、及び上記実施例 1 と同じ条件で高温サイクル試験を行った。

## 【0071】

## 〈過充電試験〉

充電電流 1 It (2100 mA) で過充電を行い、発煙等の電池異常が発生したものを×、電池異常が生じず過充電が停止したものを○と評価した。

## 【0072】

フェニルシクロヘキサン (TCH) 及び tert-アミルベンゼン (TAB) の添加量と、高温サイクル試験結果及び過充電試験結果との関係を下記表 2 に示す。

## 【0073】

【表2】

電池名	添加量 [wt%]		サイクル特性 容量維持率 (%)	過充電試験結果
	PCH	TAB		
X 1	0.0	0.0	61	×
B 1	0.2	0.0	85	×
B 2	0.5	0.0	84	○
A 1	2.0	0.0	85	○
B 3	3.0	0.0	80	○
B 4	5.0	0.0	66	○
A 2	0.0	3.0	81	×
A 3	1.0	1.0	83	○
B 5	1.0	2.0	81	○
B 6	1.0	4.0	69	○

## 【0074】

上記表2から、フェニルシクロヘキサン (PCH) と *tert*-アミルベンゼン (TAB) との合計添加量が3.0質量部より多い電池B3、B6では、高温放置時に漏液は認められないものの、高温サイクル特性が69%以下にまで低下していた。この理由は、添加剤の添加量が過剰であるため、この添加剤により内部抵抗が上昇したためと考えられる。

## 【0075】

他方、フェニルシクロヘキサンと *tert*-アミルベンゼンとの合計添加量が0.2質量部以上3.0質量部以下である電池A1～A3、B1～B3、B5では、高温サイクル特性が80%以上と、十分な性能の電池が得られた。このことから、フェニルシクロヘキサンと *tert*-アミルベンゼンの合計添加量は、0.2質量部以上3.0質量部以下に規制されていることが好ましい。

## 【0076】

さらに、フェニルシクロヘキサンの添加量が0.5質量部以上、且つフェニルシクロヘキサンと *tert*-アミルベンゼン (TAB) との合計添加量が3.0質量部以下である電池A1、A3、B2、B3、B5では、高温サイクル特性が80%以上であり、且つ過充電により発煙の生じない安全性が得られた。このことから、フェニルシクロヘキサンの添加量が0.5質量部以上、且つフェニルシクロヘキサンと *tert*-アミルベンゼン (TAB) との合計添加量が3.0質

量部以下に規制されていることがさらに好ましい。

#### 【0077】

また、以上の実験から、次のことがわかる。高温放置耐性はフェニルシクロアルカン、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼンともに良好であるが、フェニルシクロアルカンの添加は、急激な電池内圧上昇により電流を遮断してしまい、電池としての再使用を不可能とするのに対し、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼンの添加は、高温放置後も電池内圧の急激な上昇が見られず、電圧も保持されている。従って、電池寿命の点でベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼンの方がより優れている。他方、過充電試験においてはベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼンの添加では過充電を防止する効果が小さく、フェニルシクロアルカンを添加すると、過充電時に内圧と内部抵抗とが急激に高まり、電流が遮断される。よって、過充電防止の面からはフェニルシクロアルカンの方がより優れている。さらに、上述した二種の添加剤がともに添加された電池であると、両方の添加剤の効果をともに得られるため、より好ましい。

#### 【0078】

次に、実施例1-1、1-3、比較例1-2、及び下記で作製した実施例3-1～3-10、比較例3-1の電池を用いて、環状サルファイトの添加量と、高温サイクル特性及び放電保存試験特性との関係を明らかにする。

#### 【0079】

(実施例3-1)

エチレンサルファイトの添加量を0.1質量部としたこと以外は、上記実施例1-1と同様にして、実施例3-1に係る本発明電池C1を作製した。

#### 【0080】

(実施例3-2)

エチレンサルファイトの添加量を1.0質量部としたこと以外は、上記実施例1-1と同様にして、実施例3-2に係る本発明電池C2を作製した。

#### 【0081】

(実施例3-3)

エチレンサルファイトの添加量を 1.5 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 3-3 に係る本発明電池 C 3 を作製した。

【0082】

(実施例 3-4)

エチレンサルファイトの添加量を 2.0 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 3-4 に係る本発明電池 C 4 を作製した。

【0083】

(実施例 3-5)

エチレンサルファイトの添加量を 3.0 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-1 と同様にして、実施例 3-5 に係る本発明電池 C 5 を作製した。

【0084】

(実施例 3-6)

エチレンサルファイトの添加量を 0.1 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 3-6 に係る本発明電池 C 6 を作製した。

【0085】

(実施例 3-7)

エチレンサルファイトの添加量を 1.0 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 3-7 に係る本発明電池 C 7 を作製した。

【0086】

(実施例 3-8)

エチレンサルファイトの添加量を 1.5 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 3-8 に係る本発明電池 C 8 を作製した。

【0087】

(実施例 3-9)

エチレンサルファイトの添加量を 2.0 質量部としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 3-9 に係る本発明電池 C 9 を作製した。

【0088】

(実施例 3-10)

エチレンサルファイトの添加量を 3.0 質量部としたこと以外は、上記実施例



1-3と同様にして、実施例3-10に係る本発明電池C10を作製した。

### 【0089】

(比較例3-1)

エチレンサルファイトを添加しなかったこと以外は、上記実施例1-3と同様にして、比較例3-1に係る比較電池Y1を作製した。

### 【0090】

〈電池特性試験〉

上記のように作製した本発明電池A1、A3、C1~C10、比較電池X2、Y1について、下記に示す条件で放電保存試験、上記実施例1と同じ条件で高温サイクル試験を行った。

### 【0091】

〈放電保存試験〉

放電状態の電池を60℃で20日間保存し、保存前後の開路電圧を測定した。

### 【0092】

エチレンサルファイト (ES) の添加量と、高温サイクル試験結果及び放電保存試験結果との関係を下記表1に示す。

### 【0093】

【表3】

電池名	ES添加量 [wt%]	サイクル特性 容量維持率(%)	放電保存前後の開路電圧 (V)		
			保存前	保存後	電圧差
X2	0.0	55	3.45	3.32	-0.13
C1	0.1	70	3.44	3.30	-0.14
A1	0.5	85	3.44	3.29	-0.15
C2	1.0	87	3.44	3.24	-0.20
C3	1.5	85	3.44	2.68	-0.76
C4	2.0	82	3.44	2.02	-1.42
C5	3.0	66	3.42	1.97	-1.45
Y1	0.0	55	3.45	3.30	-0.15
C6	0.1	67	3.44	3.31	-0.13
A3	0.5	83	3.43	3.26	-0.17
C7	1.0	86	3.44	3.20	-0.24
C8	1.5	84	3.43	2.59	-0.84
C9	2.0	79	3.44	1.90	-1.54
C10	3.0	64	3.42	1.84	-1.58

### 【0094】

上記表 3 から、エチレンサルファイト (E S) の添加量が、非水溶媒と電解質塩との合計質量を 100 としたとき、0.1 質量部未満又は 2.0 質量部より多い電池 X 2、Y 1、C 5、C 10 は、サイクル特性が 55～66% と不十分であることがわかる。他方、エチレンサルファイトの添加量が 0.1～2.0 質量部の範囲である電池 A 1、A 3、C 1～C 4、C 6～C 9 は、67～87% と、良好なサイクル特性が得られ、0.5～2.0 質量部の範囲では 79～87% とさらに良好なサイクル特性が得られることがわかる。このことは、エチレンサルファイトの添加量が 0.1 質量部未満であると、E S によって形成される被膜が粗であるため、非水溶媒の分解を十分に抑制することができず、また 2.0 質量部より多いと、E S によって形成される被膜が過密となり、内部抵抗が上昇したことによると考えられる。このことから、エチレンサルファイトの添加量は好ましくは、非水溶媒と電解質塩との合計質量を 100 としたとき、0.1～2.0 質量部、より好ましくは 0.5～2.0 質量部とするのがよい。

#### 【0095】

また、エチレンサルファイトの添加量が 1.0 質量部より多い電池 C 4、C 5、C 9、C 10 では、高温保存後の開路電圧が 2.59 V 以下にまで低下していることがわかる。このことは、エチレンサルファイトが過剰であるため、放電保存時にエチレンサルファイトと電極とが反応し、電荷を消費したためと考えられる。このことから、エチレンサルファイトの添加量は、非水溶媒と電解質塩との合計質量を 100 としたとき、さらに好ましくは 0.5～1.0 質量部とするのがよい。

#### 【0096】

次に、実施例 1-3、比較例 1-1、及び下記で作製した実施例 4-1～4-6、比較例 4-1～4-6 の電池を用いて、正極活物質充填密度と、高温サイクル特性との関係を明らかにする。

#### 【0097】

(実施例 4-1)

正極活物質充填密度を  $3.0 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-1 に係る本発明電池 D 1 を作製した。尚、正極活物質

の比表面積は  $0.73 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、設計容量  $1900 \text{ mAh}$  であった。

【0098】

(実施例 4-2)

正極活物質充填密度を  $3.1 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-2 に係る本発明電池 D2 を作製した。尚、正極活物質の比表面積は  $0.74 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、公称容量  $1900 \text{ mAh}$  であった。

【0099】

(実施例 4-3)

正極活物質充填密度を  $3.2 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-3 に係る本発明電池 D3 を作製した。尚、正極活物質の比表面積は  $0.76 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、公称容量  $1950 \text{ mAh}$  であった。

【0100】

(実施例 4-4)

正極活物質充填密度を  $3.3 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-4 に係る本発明電池 D4 を作製した。尚、正極活物質の比表面積は  $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、公称容量  $2000 \text{ mAh}$  であった。

【0101】

(実施例 4-5)

正極活物質充填密度を  $3.4 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-5 に係る本発明電池 D5 を作製した。尚、正極活物質の比表面積は  $0.81 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、公称容量  $2050 \text{ mAh}$  であった。

【0102】

(実施例 4-6)

正極活物質充填密度を  $3.7 \text{ g/cm}^3$  としたこと以外は、上記実施例 1-3 と同様にして、実施例 4-6 に係る本発明電池 D6 を作製した。尚、正極活物質の比表面積は  $0.90 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、公称容量  $2200 \text{ mAh}$  であった。

【0103】

(比較例 4-1)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-1 と同様に

して、比較例 4-1 に係る本発明電池 Z 1 を作製した。

【0104】

(比較例 4-2)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-2 と同様に  
して、比較例 4-2 に係る本発明電池 Z 2 を作製した。

【0105】

(比較例 4-3)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-3 と同様に  
して、比較例 4-3 に係る本発明電池 Z 3 を作製した。

【0106】

(比較例 4-4)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-4 と同様に  
して、比較例 4-4 に係る本発明電池 Z 4 を作製した。

【0107】

(比較例 4-5)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-5 と同様に  
して、比較例 4-5 に係る本発明電池 Z 5 を作製した。

【0108】

(比較例 4-6)

比較例 1-1 と同一の添加剤を用いたこと以外は、上記実施例 4-6 と同様に  
して、比較例 4-6 に係る本発明電池 Z 6 を作製した。

【0109】

上記のように作製した電池 A 1、D 1～D 6、X 1、Z 1～Z 6 について、実  
施例 1 と同じ条件で（電池容量が異なる電池においても 1 I t < 一時間で取り出  
しうる電流量）の定電流で）高温サイクル試験を行った。

【0110】

正極活物質充填密度と、高温サイクル試験結果及び過充電試験結果との関係を  
下記表 4 に示す。

【0111】

【表 4】

正極充填 密度 (g/cm <sup>3</sup> )	正極活物質 比面積 (m <sup>2</sup> /g)	サイクル特性容量維持率 (%)				維持率差
		比較例		実施例		
3.0	0.73	Z 1	84	D 1	87	3
3.1	0.74	Z 2	82	D 2	86	4
3.2	0.76	Z 3	82	D 3	88	6
3.3	0.78	Z 4	78	D 4	85	7
3.4	0.81	X 1	68	A 3	87	19
3.5	0.85	Z 5	61	D 5	83	24
3.7	0.90	Z 6	54	D 6	80	26

## 【0112】

上記表 4 から、同じ正極活物質充填密度であれば、高温サイクル特性は比較電池 X 1、Z 1～Z 6 よりも本発明電池 A 1、D 1～D 6 が優れていることがわかる。特に、活物質充填密度が 3.3 g/cm<sup>3</sup> 以上において、比較電池と本発明電池との差が拡大している。具体的には比較電池 X 1、Z 4～Z 6 においては高温サイクル特性が 54～78% となっているのに対し、本発明電池 A 3、D 4～D 6 のサイクル特性は 80～87% となっている。さらに、活物質充填密度が 3.4 g/cm<sup>3</sup> 以上の比較電池 X 1、Z 5、Z 6 においては、同じ活物質充填密度の本発明電池 A 3、D 5、D 6 と比較し 19% 以上、3.5 g/cm<sup>3</sup> 以上の比較電池 X 1、Z 6 においては、同じ活物質充填密度の本発明電池 A 3、D 6 と比較し、24% 以上のサイクル特性の差があることがわかる。

## 【0113】

このことは、次のように考えられる。

正極活物質充填密度を大きくすると、電池容量が増大し、それに伴い局所的な過充電も増加するが、本発明電池においては、局所的過充電を緩和する添加剤を含んでいるため、十分な高温サイクル特性が得られる。一方、比較電池においては、局所的な過充電を緩和する添加剤を含んでいないため、溶媒と電極との反応が進行し、電池特性が劣化する。この差は、正極活物質充填密度が 3.3 g/cm<sup>3</sup> 以上において一層顕著になる。このことから、正極活物質充填密度は、好ましくは 3.3 g/cm<sup>3</sup> 以上、より好ましくは 3.4 g/cm<sup>3</sup> 以上、特に好ましくは 3.5 g/cm<sup>3</sup> 以上とする。

## 【0114】

また、上記のように活物質充填密度を大きくするためには、活物質比表面積を大きく（活物質粒子の大きさを小さく）する必要があるが、正極活物質充填密度が  $3.3 \text{ g/cm}^3$  以上とするために、活物質比表面積を、 $0.78 \text{ m}^2/\text{g}$  以上とすることが好ましい。

#### 【0115】

##### 〔その他の事項〕

尚、上記実施例では円筒形電池を作製したが、本発明はこの形状に限定されるものではなく、コイン型、角型、ラミネート電池等に種々の形状の電池に利用することができる。また、ポリマー電解質を用いたゲル状非水電解質二次電池にも利用することができる。

#### 【0116】

また、負極材料としては、天然黒鉛、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、あるいはこれらの焼成体等の炭素質物、または該炭素質物と、リチウム、リチウム合金、およびリチウムを吸蔵・放出できる金属酸化物からなる群から選ばれる1種以上との混合物が使用できる。

#### 【0117】

また、正極材料としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物から選択される化合物の一種、あるいは二種以上を混合して用いることができる。具体例として、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、鉄酸リチウム、またはこれらの酸化物に含まれる遷移金属の一部を他の元素で置換した酸化物等が使用できる。

#### 【0118】

また、非水溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、アニソール、1, 4-ジオキサン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジメチルホルムアミド、スルホラン、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸エチル等から選択される化合物の一種、又は二種以上の化合

物の混合溶媒を用いることができる。

#### 【0119】

また、電解質塩としては、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 等から選択される化合物の一種、又は二種以上混合して使用することができる。また、これら電解質塩の前期非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル／リットルとすることが好ましい。

#### 【0120】

また、上記実施例ではビニレンカーボネート誘導体としてビニレンカーボネート、環状サルファイト誘導体としてエチレンサルファイト、フェニルシクロアルカン誘導体としてシクロヘキシルベンゼン、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としてtert-アミルベンゼンを用いた電池を作製したが、本発明は前記化合物に限定されるものではない。例えば、ビニレンカーボネート誘導体としてメチルビニレンカーボネートやエチルビニレンカーボネート等、環状サルファイト誘導体としてビニレンサルファイトやメチルエチレンサルファイト等、シクロアルキルベンゼン誘導体としてシクロペンチルベンゼンやシクロヘプチルベンゼン、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体としてtert-ブチルベンゼンやtert-ヘキシルベンゼン等を用いた電池においても、良好な高温サイクル特性、高温放置耐性、過充電防止時に電池異常が発生しない安全性とが得られる。

#### 【0121】

##### 【発明の効果】

上記で説明したように、本発明によると、非水電解質に添加剤を添加するという簡単な手段により、高温サイクル特性と高温放置耐性とに優れ、さらに過充電時においても電池異常の発生しない安全性の高い非水電解質電池を実現することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

本発明に係る非水電解質二次電池の分解斜視図。

#### 【図2】

本発明に係る非水電解質二次電池の封口体の拡大半断面図。

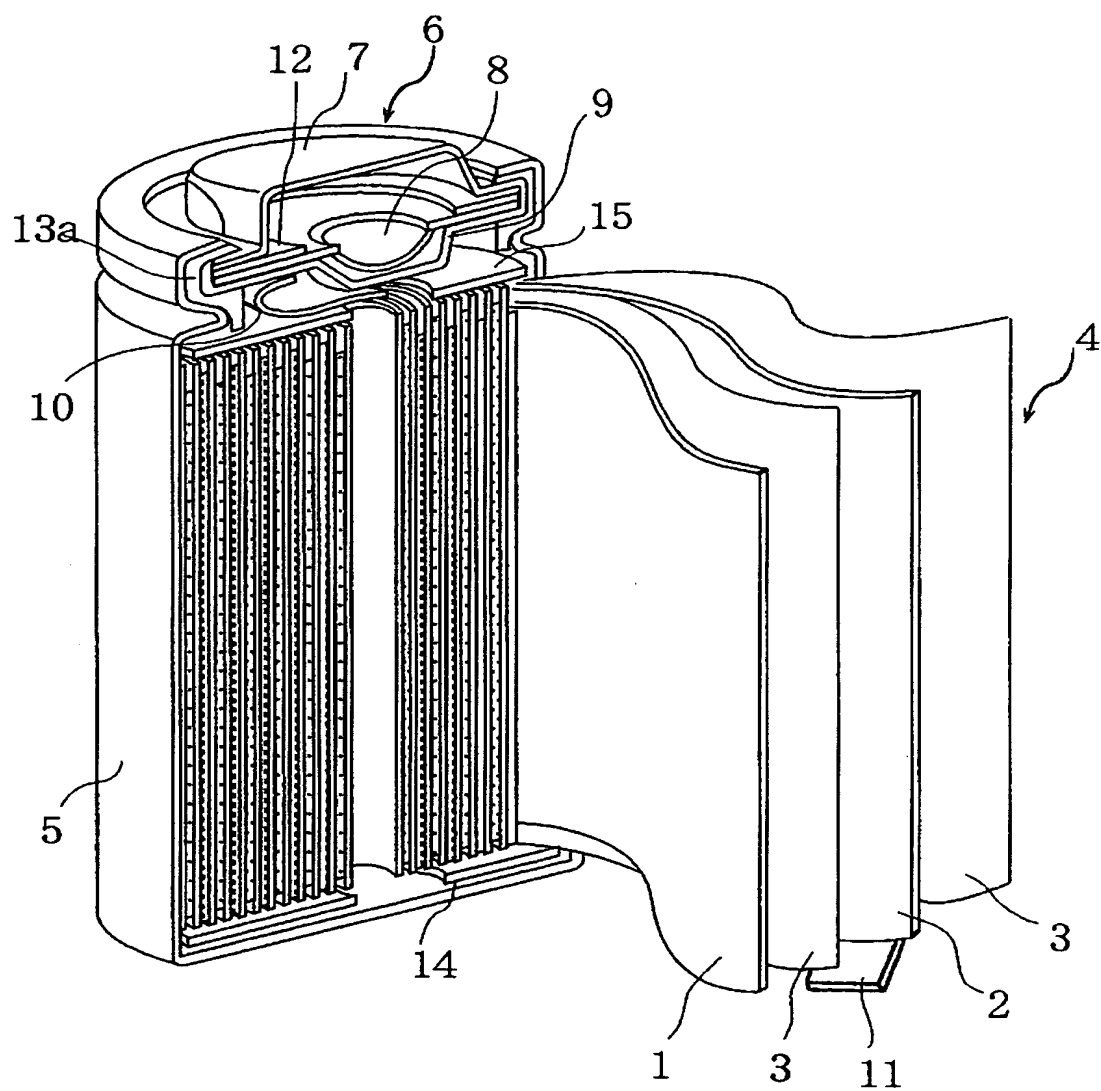
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電極体
- 5 外装缶
- 6 封口体
- 7 端子キャップ
- 8 防爆弁
- 9 封止板
- 10 正極集電タブ
- 11 負極集電タブ
- 12 PCT素子
- 13 ガスケット
- 13 a 外部ガスケット
- 13 b 内部ガスケット
- 14 絶縁板
- 15 絶縁板
- 16 かしめ代
- 17 ガス抜き穴
- 18 ガス抜き穴
- 19 封口体内部
- 20 電池本体部

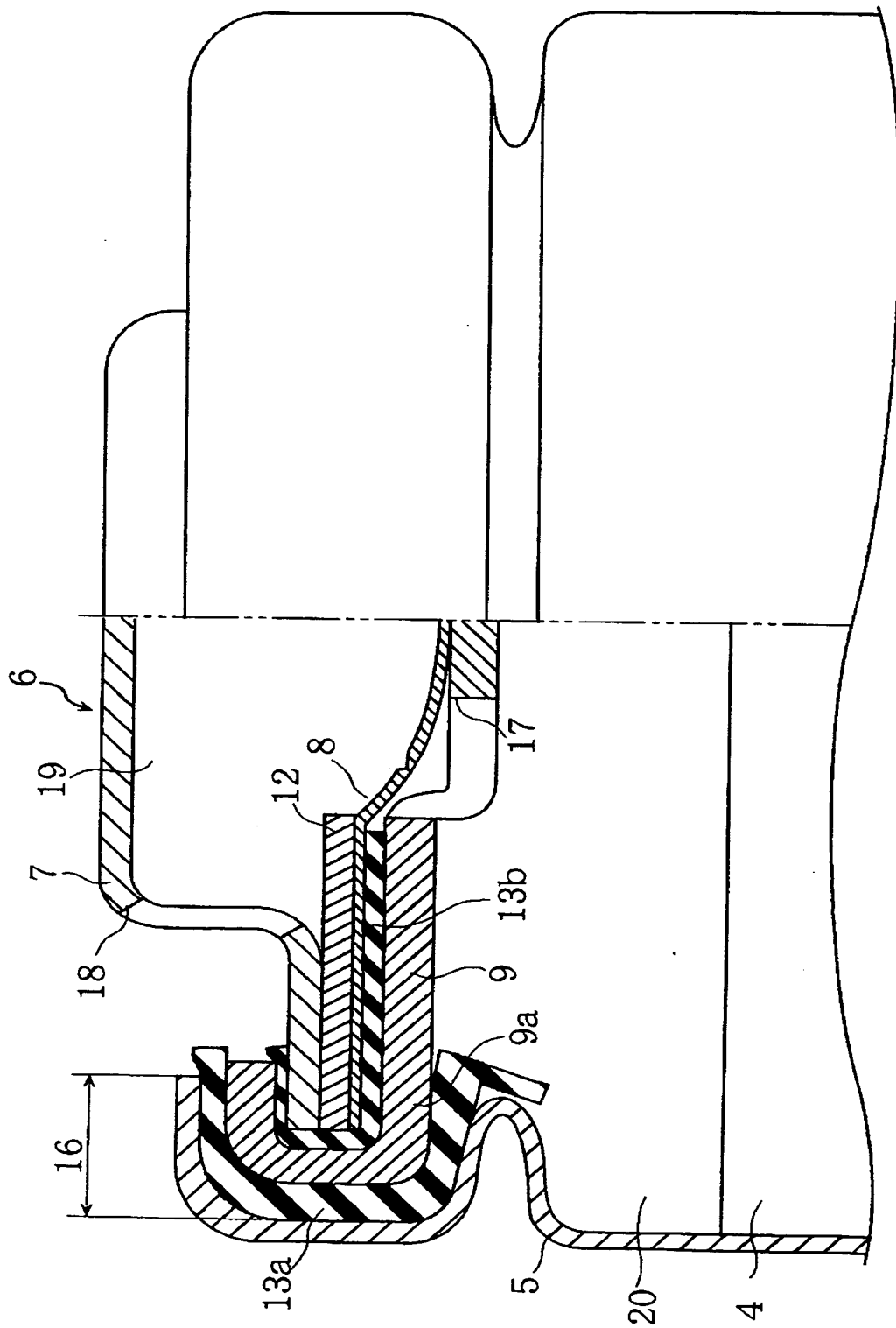


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な高温サイクル特性と高温放置耐性とを有し、さらに過充電を防止し得る安全性の高い非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 非水電解質に、ビニレンカーボネート誘導体と、環状サルファイト誘導体と、フェニルシクロアルカン誘導体と、ベンゼン環に直接結合する第4級炭素を有するアルキルベンゼン誘導体とが添加されている非水電解質二次電池。

【選択図】 図1

特願 2002-286059

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

- |          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月24日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 |
| 氏 名      | 三洋電機株式会社          |
|          |                   |
| 2. 変更年月日 | 1993年10月20日       |
| [変更理由]   | 住所変更              |
| 住 所      | 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 |
| 氏 名      | 三洋電機株式会社          |